

SEA JP10275789/PN

L38 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1999-012719 [02] WPIDS

DNN N1999-009561 DNC C1999-004394

TI Lapping powder for grinding metal film used in semiconductor manufacture - contains complex agent that reacts with metal coated over silicon substrate, thus forming water-soluble metal complex.

DC L03 P61 U11

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 10275789 A 19981013 (199902)\* 4p <—

ADT JP 10275789 A JP 1997-80101 19970331

PRAI JP 1997-80101 19970331

AN 1999-012719 [02] WPIDS

AB JP 10275789 A UPAB: 19990113

The powder contains complex agent that reacts with metal which is coated over silicon substrate, thus forming a water-soluble metal complex.

USE - For LSIC manufacture.

ADVANTAGE - Increases productivity. Enables polishing speed to be regulated.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-275789

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 0 1 L 21/304  
B 2 4 B 1/00  
37/00  
C 0 9 K 3/14

識別記号  
3 2 1  
5 5 0

F I  
H 0 1 L 21/304  
B 2 4 B 1/00  
37/00  
C 0 9 K 3/14

3 2 1 P  
H  
5 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-80101  
(22) 出願日 平成9年(1997)3月31日

(71) 出願人 000002093  
住友化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
(72) 発明者 高島 正之  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内  
(72) 発明者 讃良 憲一  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内  
(72) 発明者 ▲すくも▼田 篤  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 研磨剤及び研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を有する化学的機械研磨処理を行うことができ、製品歩留まりの低下等の半導体製造における生産性を向上させることができる研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法を提供する。

【解決手段】 シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、金属と反応し水溶性の金属錯体を形成する錯化剤を含有する研磨剤、及びシリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として上記の研磨剤を用いる研磨方法。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンウェハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、金属と反応し水溶性の金属錯体を形成する錯化剤を含有する研磨剤。

【請求項 2】 金属が少なくともアルミニウムを含有する請求項 1 記載の研磨剤。

【請求項 3】 錯化剤がフッ化アンモニウムである請求項 1 記載の研磨剤。

【請求項 4】 シリコンウェハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として請求項 1 記載の研磨剤を用いる研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は研磨剤及び研磨方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、シリコンウェハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を有する化学的機械研磨処理を行うことができ、製品歩留まりの低下等の半導体製造における生産性を向上させることができる研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、LSI の高集積化、高性能化のために様々な微細加工技術が研究開発されている。このなかで化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと省略する）が注目されている。CMP は研磨剤と被研磨体の間の化学的作用と研磨剤中の研磨粒子の機械的作用とを複合化させた技術であり、多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み金属配線形成において必須の技術となっている。

【0003】特にLSI の高速化の観点から、今後の金属配線に使用される金属には低い抵抗を有するAl（アルミニウム）やCu（銅）が主流になると思われ、これらの金属を用いた金属プラグ形成や埋め込み配線形成にCMPを利用しようとする検討が活発に行われている。一般にこうした金属膜のCMPでは、アルミナやシリカ等の無機性の粒子と硝酸鉄や過酸化水素水などの酸化剤との混合物からなる研磨剤スラリーが主に検討されている。

【0004】しかしながらAlやCuの金属は硬度が低いため、アルミナやシリカ等の硬度の高い無機性の粒子で研磨すると金属膜表面に傷がついて表面が粗くなったり、配線用金属膜に研磨粒子が埋め込まれたりする。

【0005】また、無機性のスラリーは凝集、沈殿しやすく、特に比重の大きなアルミナを研磨粒子に用いた場合は保管中に容器底部に沈降してしまう。凝集したスラリーをそのまま研磨に用いた場合、凝集によって粒径の大きくなった粒子は金属膜表面を傷つけ、スラリー濃度

が不均一になることから研磨の安定性に問題が生じる。

【0006】更には、こうして研磨された金属膜は研磨処理時に付着したスラリーを除去するために、超純水を吹き付けながらナイロン製又はポリビニルアルコール製ブラシでブラッシング洗浄を行うことが一般的であるが、無機性の粒子は洗浄前に表面が乾燥すると、その後の洗浄で容易に除去することができないという問題がある。そのため、研磨処理を行った被加工膜は洗浄処理が終了するまで超純水中で保管していなければならない。

10 【0007】このような不具合を改良する方法として、近年、特開平7-86216号公報に記されるように、有機高分子化合物を主成分とする粒子を研磨粒子として使用する方法が提案されている。この方法では、PMM Aなどのメタクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の有機高分子化合物あるいはカーボンブラック等の研磨粒子を分散剤とともに水に分散させて研磨に供することにより、金属膜研磨時の傷の発生を抑制し、研磨の安定性を向上させることが提案されている。

20 【0008】また、特開平6-295892号公報に記されるように、アルミナ等の固体成分を含まず、過酸化水素水のような酸化剤水溶液と、ピペラジン水溶液のようなアルカリ性水溶液を用いることによって研磨を行うことも提案されている。

【0009】一般的に研磨速度はそのレートが極端に早い場合、ウェハー面内の均一性が不安定になり、遅い場合は生産効率が低下して問題となるため、2000~3000オングストローム/分が必要と言われている。しかしながらこれら提案されている方法での研磨実施例においては研磨速度が200~900オングストローム/分と記載されており、実際の半導体デバイスの生産には対応できない。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、シリコンウェハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を有する化学的機械研磨処理を行うことができ、製品歩留まりの低下等の半導体製造における生産性を向上させることができる研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法を提供する点に存するものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、研磨される被研磨加工膜が金属を主成分とする材料からなる膜が、研磨されることによって水溶液中に溶解した後、溶解した金属と錯体を形成する錯化剤を含有する研磨剤と、この研磨剤を用いて研磨を行うことにより、半導体デバイスの生産に対応できる研磨速度で金属膜を研磨することができることを見出し本発明をするに至った。

50

(3)

【0012】金属膜を化学的機械研磨する場合に使用する研磨粒子を含む溶液（以後スラリーと省略する）には、回転する研磨布（以後パッドと省略する）上に分散させ被研磨面に接触させることによって、被研磨膜を機械的に研磨させるための研磨粒子と、硝酸第二鉄や過酸化水素水のような被研磨面を酸化させるための酸化剤と、研磨粒子を分散させ、酸化剤を溶解させるための水が含まれている。この酸化剤は、被研磨面がWを主成分とする金属膜の場合には、硬いW膜を柔らかい酸化膜に酸化させることにより研磨しやすくするために、また被研磨膜がAlを主成分とする金属膜の場合には、研磨粒子より柔らかいAl膜が研磨粒子の接触によって傷を発生しないよう硬い酸化膜にして保護するために用いられている。

【0013】一方、本発明者らは、被研磨金属膜が化学的機械研磨によって研磨され、スラリー溶液中に溶解した金属について注目した結果、溶液中の金属がスラリー中の水により溶け込みやすい形態で存在した場合に、被研磨金属膜がより高速に研磨させることを見出した。

【0014】具体的には、フッ化アンモニウムを添加したスラリー溶液によりAlを主成分とする被研磨膜を研磨した場合、フッ化アンモニウムを添加しない場合に比較して、Al膜の研磨速度が著しく向上した。これは研磨によってスラリー溶液中に溶解したAlが、Alと水溶性の錯体を形成する錯化剤であるフッ化アンモニウムと反応し、溶液中でのAlの溶解度が向上したためであると考えられる。

【0015】ここで、錯化剤のような化学試薬を添加して被研磨膜が金属である膜を研磨する方法として、例えば特開平8-83780号公報に記載の方法がある。この中では表面に凹部を有する基体上に、前記凹部を充填するように金属を主成分とする材料からなる膜を形成し、この金属膜を主成分とする材料と反応することにより、金属膜表面に保護膜を形成する化学試薬と、金属膜のエッチング剤とを含有する研磨剤が提案されている。ここで化学試薬としてはCu又はCu合金の場合はベンゾトリアゾール又はその誘導体、W（タングステン）又はW合金の場合はN-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン又はその誘導体が提案されている。これらの化学試薬は、被研磨膜である金属膜表面に反応することによって保護層を形成することが目的であって、研磨することによってスラリー溶液中に溶解してきた金属と反応させ、研磨速度を向上させるものではない。

【0016】すなわち、本発明のうち一の発明は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、金属と反応し水溶性の金属錯体を形成する錯化剤を含有する研磨剤に係るものである。

【0017】また、本発明のうち他の発明は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研

磨する研磨方法であって、研磨剤として上記の研磨剤を用いる研磨方法に係るものである。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】ここで金属を主成分とする材料としては、Al、Al合金、これらの金属に少量の不純物や添加元素が含まれているもの等を用いることができる。

【0019】また、これらAlを主成分とする金属と反応し、より水溶性の高い錯体を形成させるための錯化剤としてはフッ化アンモニウムを用いることができる。これら錯化剤のスラリー中での濃度としては0.5～20重量%、好ましくは1～5重量%であり、それよりも少ない場合は錯化剤としての効果が少なく、それ以上多く添加しても、添加量に見合った効果を得ることはできない。

【0020】また、錯化剤を含む研磨用スラリー中には、被研磨膜である金属膜に傷をつけないよう配慮された研磨剤や酸化剤を含んでいて問題はない。研磨剤としてはシリカ、アルミナ、酸化セリウム、二酸化マンガンの無機酸化物の粒子の他に、メタクリル樹脂やフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラニン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂のような有機高分子化合物からなる粒子又は少なくとも炭素を主成分とする粒子を研磨剤として用いることができる。酸化剤としては硝酸第二鉄や塩化第二鉄、硫酸第二鉄、過酸化水素水、過沃素酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸、過塩素酸ナトリウム等が用いられる。また、研磨剤や酸化剤を含むことなく、金属膜の研磨を研磨用パッドと錯化剤だけで行うことも可能である。

#### 【0021】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、実施例では研磨粒子として、水の中での分散性が極めて良好で、長時間保管しても凝集や沈殿のない樹脂エマルジョンを用いているが、本発明はこれら実施例に用いられた研磨粒子や、その他研磨条件、付着粒子の除去方法等に限定されるものではない。

【0022】＜樹脂エマルジョンの調製＞乳化剤としてラウリル硫酸アンモニウム30g、純水500g、ビニル化合物としてスチレン500g及びメタクリル酸メチル500gを攪拌混合し、これらのビニル化合物のモノマー乳化液を調製した。つぎに温度調節器、攪拌機を有する5リットルのステンレス製反応器に、ラウリル硫酸アンモニウム0.9gと純水1750gを入れ、75℃に昇温した後、反応器内を窒素ガスで置換した。その後、反応器に重合開始剤として4重量パーセントの過硫酸アンモニウム水溶液100gを供給し、続いて先に調製したモノマー乳化液を4時間かけて一定速度で供給してスチレンとメタクリル酸メチルの共重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。得られたエマルジョン中のスチレン・メタクリル酸メチル共重合体の粒子濃度は

50

(4)

30.2重量%であった。顕微鏡観察により、この樹脂粒子は平均粒径が0.1ミクロンの球状で、樹脂粒子の凝集物は観察されなかった。またこの樹脂エマルジョンは室温下で6ヶ月間放置しても樹脂粒子の沈降や粒子の凝集は認められなかった。

#### 【0023】実施例1

上記の方法により得られたメタアクリル樹脂エマルジョンに2重量%のフッ化アンモニウムと純水を加え、樹脂粒子濃度が10重量%の研磨剤スラリーを調製した。この研磨剤スラリーを用いて、スパッタリングで成膜したAl膜の付いたウェハを、研磨用パッド回転数500rpm、ウェハ保持台の回転数75rpm、研磨圧力250g/cm<sup>2</sup>で研磨を行った結果、2500ong

ストローム/分の研磨速度が得られた。この研磨ウェハを水洗後スピン乾燥し、200℃に加熱された石英板と150Wの低圧水銀灯の間に置き、オゾン発生装置により発生したオゾンをウェハ表面に供給しながら5分間処理し、研磨後に残留する粒子の除去を行った。その後CMP用ブラシ洗浄機において樹脂粒子以外に混入してきた不純物を洗浄除去し、乾燥処理後、ウェハ表面の粒子数を測定した結果、研磨処理工程前の粒子レベルまで表面は清浄化されていた。

10 【0024】実施例2及び比較例1フッ化アンモニウム濃度の変更以外、実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
フッ化アンモニウム濃度 (重量%)	2.0	0.5	0
研磨速度 (ongストローム/分)	2500	800	300

#### 【0025】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、シリコンウェハ上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、実際の半導体装置

20 製造に必要な研磨速度を有する化学的機械研磨処理を行うことができ、製品歩留まりの低下等の半導体製造における生産性を向上させることができる研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法を提供することができた。